

HIDROXIDOS DE ALUMINIO SINTETICOS Y AGREGACION EN MUESTRAS DE CAOLINITA Y CUARZO

M. Arias, M. T. Barral y F. Díaz-Fierros

*Departamento de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Farmacia.
Universidad de Santiago de Compostela.*

RESUMEN

La importancia y los mecanismos de la acción agregante del aluminio dependen de la abundancia y formas de este elemento, así como de sus interacciones con otros componentes edáficos.

En este trabajo se analizó la variación de la distribución de tamaño de partícula producida por la precipitación de hidróxido de aluminio sobre sustratos caoliníticos y cuarzosos. Los precipitados evolucionaron rápidamente hacia formas de mayor cristalinidad, identificándose gibbsita en las muestras con un 6.48% de Al sometidas a 17 días de envejecimiento.

Por una parte, la adición de Al afectó al comportamiento de las fracciones finas, provocando su floculación para pequeños porcentajes de Al ($< 4.32\%$) y favoreciendo su dispersión para concentraciones superiores, cuando las muestras fueron dispersadas en agua. Sin embargo, cuando las muestras se dispersaron con hexametáfosfato más carbonato sódicos (HMF) se observó una disminución progresiva del porcentaje de arcilla con el incremento de Al.

Por otra parte, aumentó el porcentaje de fracciones gruesas, en las muestras caoliníticas, para concentraciones crecientes de Al. Este efecto agregante fue más patente en las muestras no envejecidas, caracterizadas por una mayor proporción de Al amorfo. Estos agregados de Al-caolinita presentaron mayor estabilidad frente a la dispersión con HMF que frente a la agitación ultrasónica. La agregación fue menor en los sustratos cuarzosos, manifestándose principalmente en la aparición de una escasa fracción mayor de 100 micras, inexistente en la muestra original, y bastante resistente a la dispersión química y mecánica.

De estos resultados se desprende que aunque la floculación coloidal es un mecanismo que favorece la agregación, ambos fenómenos pueden no suceder siempre simultáneamente, pues para concentraciones de Al mayores de 4.32% se produjo redispersión de arcilla y al mismo tiempo se formaron agregados de tamaño arena.

Palabras clave: Hidróxidos de aluminio. Agregación. Floculación. Distribución de tamaño de partícula.

SUMMARY

SYNTHETIC ALUMINUM HYDROXIDES AND AGGREGATION IN QUARTZITIC AND KAOLINITIC SAMPLES

The significance and mechanisms of the aggregating effect of aluminum depend on the abundance and forms of this element, as well as on its interactions with other soil components.

In this paper, variation of particle size distribution produced by aluminum hydroxide precipitation on kaolinitic and quartzitic substrates was analysed. Al precipitates were quickly transformed into more crystalline hydroxides, gibbsite being identified in aged samples with 6.48% of Al.

On the one hand, Al addition modified colloidal stability; low Al concentrations (< 4.32%) promoted flocculation but higher percentages favoured dispersion in aqueous suspensions. A progressive decrease in clay fraction with increasing Al was observed in Na hexametaphosphate plus carbonate-dispersed (HMF) samples.

On the other hand, percentages of coarse fractions increased with increasing Al in kaolinitic samples. The aggregating effect was more evident in non-aged, amorphous Al-rich samples. Aggregates were more stable against HMF dispersion than against ultrasonic dispersion. Aggregation was less important in quartzitic samples; a scarce sand fraction appeared which was quite stable against chemical and mechanical dispersion.

Although colloidal flocculation favours aggregation, both phenomena do not always occur at the same time. High Al proportions (> 4.32%) favoured clay dispersion and simultaneously promoted the formation of coarse aggregates.

Key words: Aluminum hydroxides. Aggregation. Flocculation. Particle size distribution.

INTRODUCCION

El aluminio es considerado como uno de los principales agentes responsables de la estructura del suelo. Este efecto agregante puede ser ejercido por sus especies iónicas más o menos hidroxiladas y polimerizadas (Frenkel y Shainberg, 1980; Robert *et al.*, 1983, 1987; Oades, 1984), por óxidos (*sensu lato*), principalmente amorfos (El-Swaify y Emerson, 1975; Robert *et al.*, 1981; Bartoli *et al.*, 1988), y por el aluminio asociado con la materia orgánica (Giovannini y Sequi, 1976; Hamblin y Greenland, 1977), si bien la eficacia parece variar según la forma considerada.

Diversos autores observaron que la adición de aluminio a muestras de suelos y minerales de la arcilla mejoraba sus propiedades físicas, aumentando el tamaño de partícula, la estabilidad de agregados, la permeabilidad, friabilidad, porosidad y conductividad hidráulica (Bundy y Murray, 1973; Krishna Murti y Richards,

1974; Frenkel y Shainberg, 1980). En este tipo de experiencias los óxidos de aluminio mostraron, en general, un mayor efecto estabilizante de la estructura que los óxidos de hierro (El-Swaify y Emerson, 1975; Goldberg y Glaubig, 1987). Otros investigadores extrajeron óxidos de aluminio de muestras naturales, lo que produjo efectos adversos en su estado de agregación y en otras propiedades físicas relacionadas (Deshpande *et al.*, 1968).

Benito y Díaz-Fierros (1989) estudiaron la estabilidad estructural al agua de un conjunto de 90 suelos de Galicia, mediante una técnica de simulación de lluvia. En el análisis de regresión múltiple la materia orgánica se presentó como el principal factor de estabilización de estos suelos. También el hierro ligado a la materia orgánica apareció asociado a la estabilidad, principalmente en suelos de prado, mientras que el hierro total se relacionó con inestabilidad.

En cuanto al contenido de aluminio resultó ser una variable de menor importancia, lo que es de destacar teniendo en cuenta que éste es un elemento abundante en muchos suelos de Galicia, encontrándose frecuentemente como formas reactivas que determinan el comportamiento químico de los mismos.

Por ello pareció interesante profundizar en el estudio de las interacciones del aluminio con otros componentes edáficos, fundamentalmente minerales de la arcilla y materia orgánica, así como en sus repercusiones sobre la estabilidad estructural. En esta línea se sitúa el pre-

sente trabajo, en el que se pretende evaluar el efecto agregante de la adición de óxidos de aluminio sobre sustratos de mineralogía conocida, examinando la variación de la distribución del tamaño de partícula con respecto a la muestra original, así como la estabilidad de la agregación conseguida frente a diferentes agentes dispersantes químicos y mecánicos.

Comprendiendo los mecanismos de la agregación en estos sistemas, relativamente sencillos, podremos interpretar más correctamente el comportamiento de los suelos naturales, de mucha mayor complejidad.

MATERIALES

Sustratos

Uno de los sustratos utilizados fue un caolín de calidad comercial suministrado por E.C.S.A., procedente de un yacimiento de Burela (Lugo), originado por meteorización de rocas volcánicas que previamente han sufrido automorfismo hidrotermal. Este caolín ha sido estudiado en detalle por Galán y Martín (1975) y Conde (1986), entre otros, y está constituido aproximadamente por un 95% de caolinita de elevada cristalinidad (Índice de Hinckley 1.28) y un 5% de micas.

Se usó también un material cuarzo obtenido por molienda en una explotación de cuarzo del Pico Sacro (La Coruña).

En ambos casos se utilizó la fracción menor de 100 micras, obtenida por tamizado. En la Tabla 1 se presentan algunas de las principales características de estos materiales.

Hidróxidos de aluminio

A 50 g de sustrato se añaden 0 (control), 10, 25, 50, 100 y 150 mL de una disolución de AlCl_3 0.8 M, completando con agua destilada hasta 200 mL. Después de media hora de contacto se realizó la hidrólisis de la sal de aluminio con NaOH 5 M, mediante adición gota a gota y agitando continuamente, hasta alcanzar un pH de 7.5. Las muestras se lavaron a continuación con agua destilada hasta obtener respuesta negativa al AgNO_3 . Se obtuvieron así concentraciones de aluminio de 0.43, 1.08, 2.16, 4.32 y 6.48%, que expresadas en forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$ representan 1.24, 3.12, 6.24, 12.48 y 18.72% en peso de la muestra. Las muestras se sometieron a continuación a dos tipos de tratamientos:

- Secado a 40 °C, o
- Envejecimiento durante 17 días

TABLA 1

Características de los sustratos.

	Granulometría %				pH		S _{EGME} * m ² g ⁻¹	C.I.C.** cmol _c kg ⁻¹
	< 2 μm	2-20 μm	20-50 μm	50-100 μm	H ₂ O	KCl		
Cuarzo .	9.0	23.8	48.8	18.4	5.6	4.5	3.1	—
Caolín .	61.6	36.5	1.6	0.3	5.5	4.2	46.7	7.0

* Superficie Específica (Heilman et al., 1965).

** Capacidad de Intercambio Catiónico (NH₄ OAc pH 7).

de la muestra lavada resuspendida en un volumen constante de 500 mL de agua destilada, que se mantiene a 70 °C, con un secado

final a 40 °C. A los 10 días se tomaron submuestras para examinar la evolución de la cristalinidad de los precipitados.

MÉTODOS

Caracterización de los precipitados

Las muestras fueron sometidas a extracciones selectivas con ácido oxálico-oxalato amónico a pH 3 (agitación durante 4 horas en oscuridad) (Al₀) (Schwertmann, 1964; McKeaque y Day, 1966) y NaOH 0.5 M (16 horas de agitación a temperatura ambiente) (Al_s) (Borggaard, 1985). Se considera que el primero de estos reactivos solubiliza los compuestos no cristalinos de aluminio, mientras que el segundo es capaz de extraer todas las formas de este elemento no incluidas en la red de silicatos cristalinos. La relación Al₀/Al_s permite, por lo tanto, estimar el grado

de cristalinidad de los precipitados.

Por otra parte se obtuvieron difractogramas de Rayos X de polvo cristalino de las muestras con mayores proporciones de aluminio, utilizando la radiación Kα del Cu.

Distribución del tamaño de partícula (D.T.P.)

Se determinó por tamizado en húmedo para las fracciones mayores de 50 micras y por sedimentación según el método de la pipeta para las inferiores a este tamaño. Se consideraron los siguientes intervalos de diámetro esférico equivalente: < 2 μm, 2-20 μm, 20-50 μm, 50-100 μm,

100-250 μm , 250-500 μm , 500-1000 μm y 1000-2000 μm . En todos los casos se partió de muestra tamizada por 2 mm y se compararon distintos tratamientos de dispersión según los siguientes procedimientos:

1.—Dispersión en agua: Una suspensión de 5 g de muestra en 25 mL de agua destilada se sometió a agitación durante 1 hora.

2.—Dispersión en medio alcalino: Una suspensión de 5 g de muestra en 20 mL de agua destilada y 5 mL de una disolución de hexametáfosfato sódico al 3.6% y carbonato sódico al 0.8% (HMF), se agitó durante 1 hora.

3.—Dispersión ultrasónica: Suspensiones acuosas de relación sólido: agua 1:5 se sometieron a agitación ultrasónica durante 3 minutos. Se utilizó un modelo Branson B-12, a una potencia de 100 W, con una punta de 12 mm de diámetro sumergida 5 mm en la suspensión, que se refrigeró en un baño de hielo.

Las determinaciones se efectuaron por duplicado. En las muestras caoliníticas el error estándar varió entre 0 y 5.8%; para el 95% de las muestras fue menor del 3% y para el 73% menor del 1%. En las muestras cuarzosas osciló entre 0 y 2.77%, siendo inferior al 1% para el 78% de las muestras.

RESULTADOS

Precipitados de aluminio

Los valores de la relación Al_0/Al_8 se recogen en la Tabla 2. El tampón oxálico-oxalato y el hidróxido sódico, aplicados a la muestras control de caolinita, solubilizaron pequeñas cantidades de aluminio; por esta razón se efectuaron las correspondientes correcciones de los valores de Al_0 y Al_8 para cada una de las muestras, teniendo en cuenta la proporción de sustrato en cada caso. De acuerdo con esta relación, el envejecimiento aumentó apreciablemente la cristalinidad de los precipitados. En general, la evolución hacia formas más ordenadas fue rápida, observándose una fuerte disminución de esta relación al cabo de 10 días, pero pocas diferencias entre períodos de envejecimiento de 10 y 17 días; en

las muestras con menores porcentajes de aluminio, los precipitados recientes mostraron ya cierto grado de cristalinidad. Otros autores (Hsu y Bates, 1964; Hsu, 1966; Hsu, 1989) observaron también una rápida evolución de los geles de aluminio obtenidos por hidrólisis alcalina, incluso en presencia de arcilla.

En los difractogramas de RX de las muestras con 6.48% de Al se identificó gibbsita en los precipitados sometidos a 17 días de envejecimiento, tanto para los sustratos caoliníticos como cuarzosos. En las muestras no envejecidas no se observó ningún óxido cristalino y sus difractogramas presentaron un elevado fondo de radiación que puede ser atribuido a los precipitados amorfos.

TABLA 2

Evolución del grado de cristalinidad con el envejecimiento de los hidróxidos de aluminio precipitados.

% Al	Días envejecimiento	Al ₂ O ₃ / Al ₂ S	
		Cuarzo	Caolín
0.43	0	0.74	0.82
	10	0.28	0.52
	17	0.23	0.52
1.08	0	0.47	0.65
	10	0.38	0.54
	17	0.35	0.39
2.16	0	0.65	0.60
	10	0.44	0.44
	17	0.30	0.34
4.32	0	0.99	0.83
	10	0.29	0.36
	17	0.26	0.27
6.48	0	0.91	0.97
	10	0.30	0.34
	17	0.27	0.31

Variación de la D.T.P.

Sustrato cuarzoso

a) Muestras no envejecidas

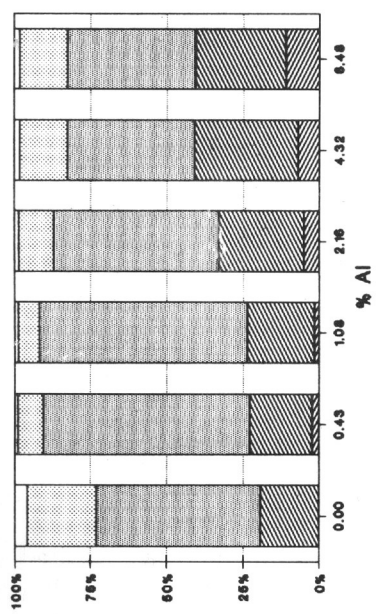
Tanto las muestras dispersadas en agua como con hexametafosfato presentaron un aumento progresivo, aunque poco acusado, de la fracción mayor de 50 micras a medida que se incrementó la concentración de aluminio (Fig. 1a y 1b). Hay que señalar una ligera redispersión, con aumento de la fracción 2-20 micras, para las dos muestras con mayor proporción de hidróxido dispersadas en agua. Los agregados mayores de 100 micras de la muestra con un 6.48% de

Al fueron sólo parcialmente destruidos por el tratamiento con ultrasonidos (Fig. 2a).

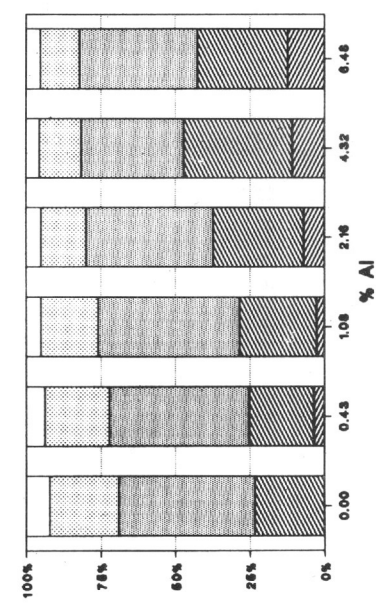
b) Muestras envejecidas

La adición de aluminio produjo sólo ligeras variaciones en la D.T.P. de las muestras dispersadas en agua. Comparando con la muestra control, disminuyó la proporción de partículas menores de 20 micras y aumentó la fracción 20-50 micras, para pequeñas adiciones de Al; sin embargo, las fracciones menores de 20 micras tienden a aumentar nuevamente para concentraciones de Al superiores al 2.16% (Fig. 1c), lo que se atribuye a redispersión, aunque también pue-

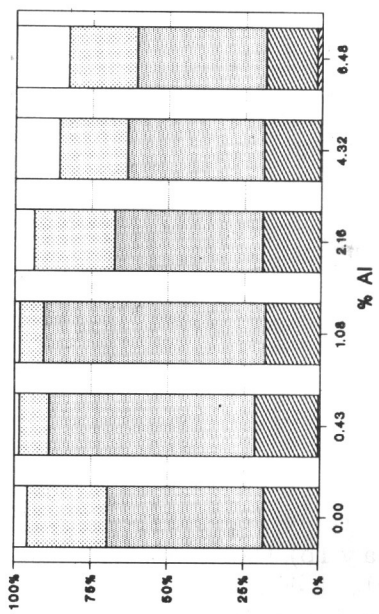
1a



1b



1c



1d

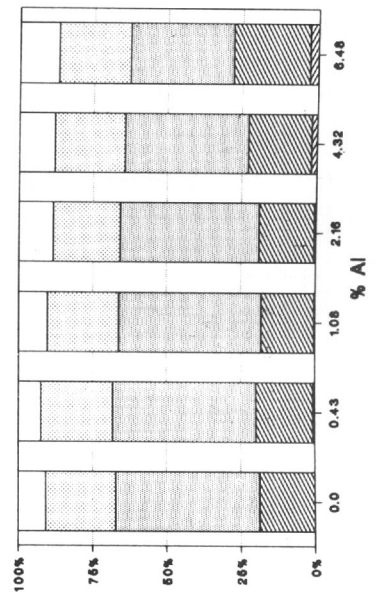
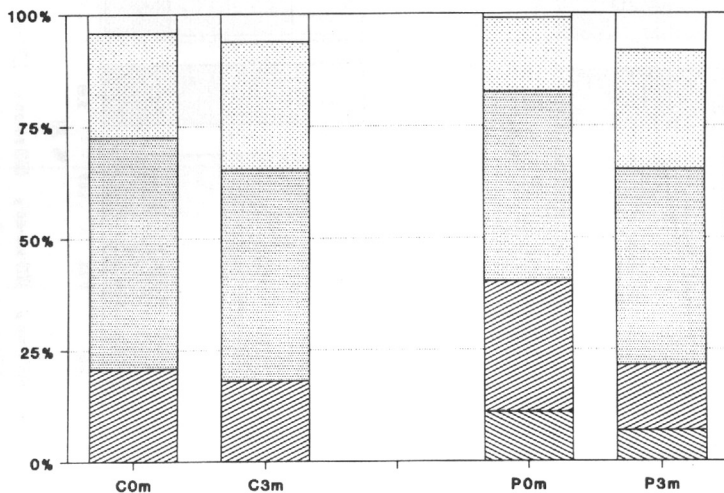


FIG. 1.—Distribución de tamaño de partícula (D.T.P.) de las muestras cuarzosas con hidróxido de Al precipitado.

- 1a Precipitados sin envejecimiento dispersados en agua.
- 1b Precipitados sin envejecimiento dispersados en HMF.
- 1c Precipitados envejecidos dispersados en agua.
- 1d Precipitados envejecidos dispersados en HMF.

de contribuir al incremento de la fracción arcilla el hidróxido de aluminio precipitado en forma de partículas individuales y no implicado en la agregación, que fue poco importante en estas muestras. La escasa

2a



2b

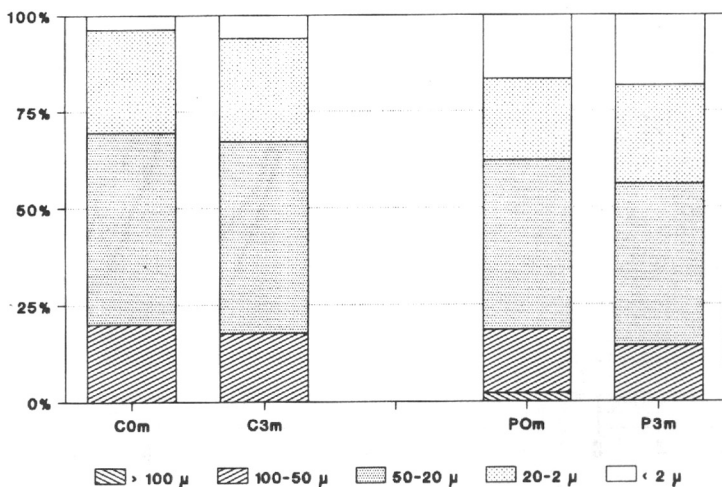


FIG. 2.—Dispersión de ultrasonidos de las muestras cuarzosas. C0m: Control con 0 minutos de dispersión. C3m: Control con 3 minutos de dispersión. P0m: Muestra con 6.48% de Al con 0 minutos de dispersión. P3m: Muestra con 6.48% de Al con 3 minutos de dispersión.

2a Muestras no envejecidas.

2b Muestras envejecidas.

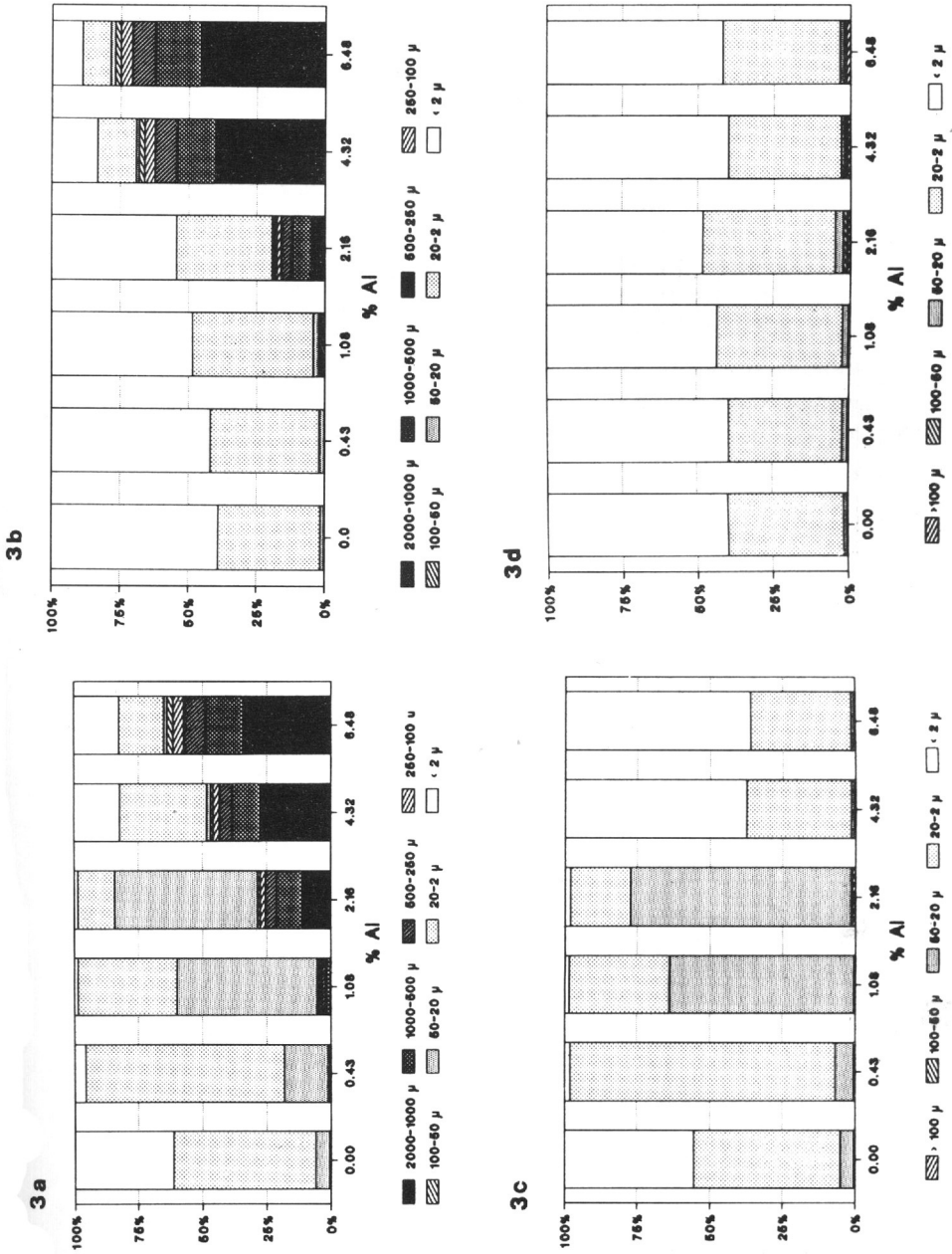


FIG. 3.—D.T.P. de las muestras caoliniticas con hidróxido de Al precipitado.

- 3a Precipitados sin envejecimiento dispersados en agua.
- 3b Precipitados sin envejecimiento dispersados en HMF.
- 3c Precipitados envejecidos dispersados en agua.
- 3d Precipitados envejecidos dispersados en HMF.

fracción de agregados mayores de 100 micras de las muestras dispersadas en agua desapareció con la dispersión ultrasónica (Fig. 2b).

En cuanto a las muestras tratadas con HMF, éstas no presentaron diferencias apreciables con respecto a la muestra control (Fig. 1d).

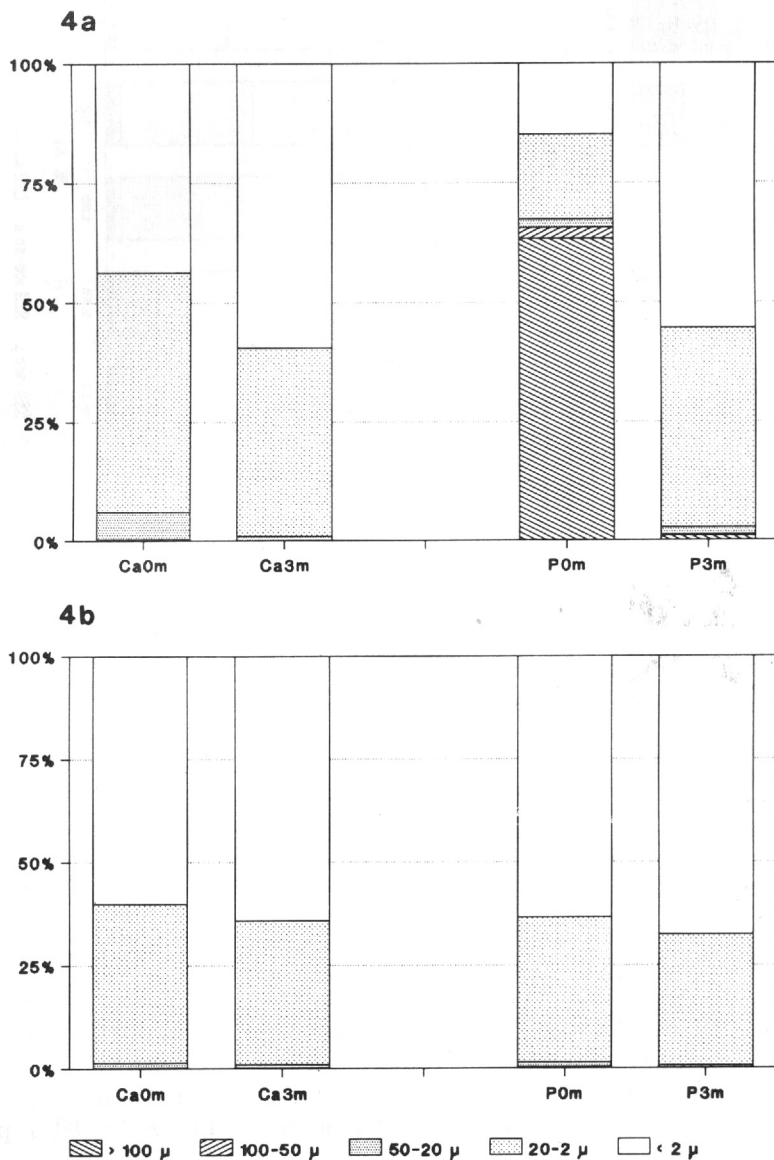


FIG. 4.—Dispersión con ultrasonidos de las muestras caolínicas. Ca0m: Control con 0 minutos de dispersión. Ca3m: Control con 3 minutos de dispersión. P0m: Muestra con 6.48% de Al con 0 minutos de dispersión. P3m: Muestra con 6.48% de Al con 3 minutos de dispersión.

4a Muestras no envejecidas.

4b Muestras envejecidas.

Sustrato caolinítico

a) Muestras no envejecidas

Las muestras dispersadas en agua presentaron un desplazamiento progresivo de la D.T.P. hacia las fracciones gruesas, al aumentar hasta un 2.16% la concentración de aluminio. Sin embargo, para 4.32 y 6.48% de Al ocurrió simultáneamente formación de partículas gruesas (más del 40 y 60% respectivamente de la muestra superó las 100 micras) y redispersión de arcilla (Fig. 3a).

En las muestras sometidas a dispersión química, adiciones de 0.43 y 1.08% de Al ocasionaron pocos cambios con respecto a la muestra control, pero con 2.16% de Al aparecieron agregados mayores de 100 micras, que pasaron a ser la fracción mayoritaria en las muestras más ricas en aluminio (Fig. 3b).

Comparando la dispersión en agua y en HMF, se observa que este medio alcalino favorece la dispersión de las muestras que contienen hasta un 2.16% de Al, con una clara disminución del intervalo 20-50 micras e incremento paralelo de las fracciones

más finas. Sin embargo, para concentraciones superiores de Al, la proporción de agregados mayores de 100 micras superó incluso a la obtenida tras dispersión en agua (Figs. 3a y 3b).

Es de destacar, por el contrario, la gran eficacia de la agitación ultrasónica en la dispersión de estas muestras, provocando la práctica desaparición de los agregados mayores de 100 micras (Fig. 4a).

b) Muestras envejecidas

Presentaron sólo ligeras modificaciones de la D.T.P. en relación con la muestra control. Ningún agregado mayor de 100 micras apareció en las muestras dispersadas en agua; la adición de Al modificó ligeramente el comportamiento de las fracciones finas, disminuyendo primero el contenido de arcilla y produciéndose luego redispersión para concentraciones superiores a 2.16% de Al (Fig. 3c). Las muestras dispersadas con HMF apenas presentaron diferencias con respecto a la muestra control (Fig. 3d). Dada la escasa agregación conseguida, los ultrasonidos apenas produjeron cambios en la D.T.P. (Fig. 4b).

DISCUSION

La precipitación de hidróxido de aluminio sobre el sustrato caolinítico, sin envejecimiento, favoreció su agregación, aumentando con el contenido de aluminio el porcentaje de partículas gruesas, que fueron resistentes a la dispersión con hexametafosfato, pero que se destruyeron fácilmente por acción de ultrasonidos (Tabla 3).

Las muestras dispersadas con HMF presentaron una disminución progresiva del contenido de arcilla al aumentar la cantidad de $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitado (Fig. 5). En las muestras dispersadas en agua pequeñas adiciones de aluminio provocaron también una rápida floculación de la arcilla; sin embargo, para concentraciones elevadas de Al se produjo redispersión

TABLA 3

Comparación de los distintos métodos de dispersión (H_2O , HMF y Ultrasonidos). A. Sustrato cuarzoso con un 6.48% de Al no envejecido. B. Sustrato caolínítico con un 6.48% de Al no envejecido.

		AGUA	US 3 min.	HMF
CUARZO (% > 50 micras)	(A)	40.6	21.5	43.8
CAOLIN (% > 50 micras)	(B)	63.8	1.2	70.2

(Fig. 5).

Estudiando las interacciones coloidales entre arcillas y óxidos de hierro y aluminio, sin desecación, El-Swaify (1976) concluyó que los óxidos pueden tener un efecto floculante o, por el contrario, dispersante, sobre la estructura del suelo dependiendo del tipo de óxido, del tipo de arcilla y del pH. De acuerdo con Hsu (1989) el punto de carga cero (PZC) de los hidróxidos de Al varía desde 8 a 9.2;

según Kavanagh *et al.* (1975) es de 9.8 para la gibbsita. Por otra parte, el PZC de la caolinita se sitúa entre 2.8 y 4.8 (Tschapek *et al.*, 1974). Por lo tanto, para valores de pH dentro del intervalo entre ambos PZC dominarán las cargas negativas en la caolinita y las positivas en el hidróxido de Al. La adsorción de este hidróxido por las superficies de la caolinita producirá un incremento de las cargas positivas del conjunto, debido

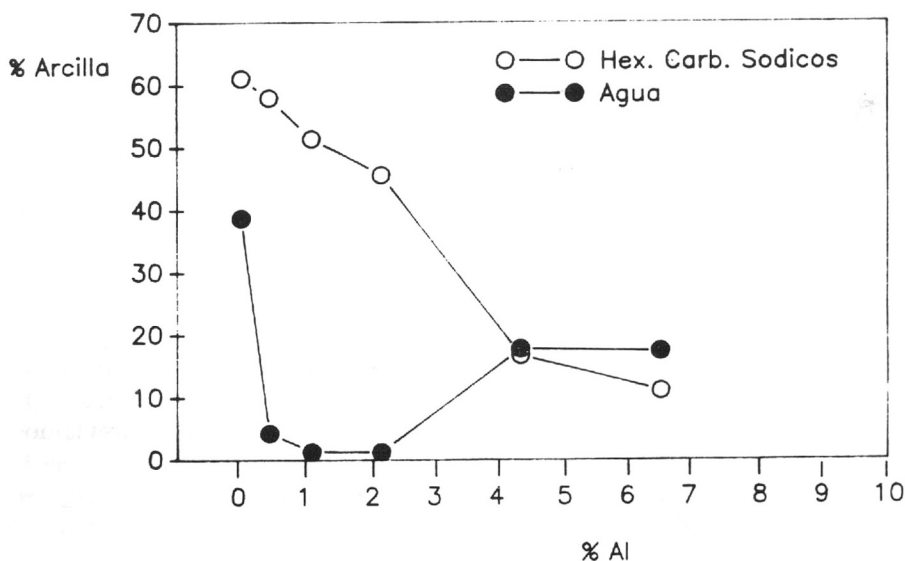


FIG. 5.—Variación del porcentaje de arcilla con el % de aluminio precipitado sobre el sustrato caolínítico, dispersado en agua y con HMF.

a las propias cargas del hidróxido y al bloqueo de las cargas negativas de la caolinita. De este modo, la adición de cantidades elevadas de Al puede llegar a producir una inversión de carga, favoreciendo la dispersión de las suspensiones coloidales debido a la repulsión entre partículas con carga neta positiva. Sin embargo, pequeñas adiciones de Al pueden favorecer la floculación, pues simplemente disminuirían en mayor o menor medida la carga negativa de la caolinita, sin llegar a ocasionar inversión de la carga.

Experiencias en curso sobre la estabilidad coloidal de estas mezclas $\text{Al}(\text{OH})_3$ -caolinita a diferentes pH, muestran un desplazamiento progresivo del intervalo de pH para el cual ocurre floculación, desde valores menores de 4 para la caolinita, hasta valores superiores a 8, para las muestras con 6.48% de Al. Paralelamente, los valores de PZC, determinados por valoración potenciométrica según Sakurai *et al.* (1988), mostraron un incremento progresivo al aumentar el porcentaje de Al de las muestras, desde 3.9 para la caolinita hasta 7.3-7.5 para las que contienen un 6.48% de Al. Por lo tanto, al realizar la dispersión en agua (pH de las suspensiones entre 4.5 y 6), las muestras con concentraciones intermedias de Al estarían en condiciones favorables a la floculación, mientras que las más ricas en Al estarían en condiciones de dispersión. Al efectuar la dispersión con HMF (pH aproximadamente 8.5) son las muestras con menores porcentajes las que se dispersarían mejor debido a la repulsión entre cargas negativas y las más ricas en Al las que se aproximarían a su pH de máxima floculación, sumándose este

efecto electrostático a otros mecanismos de agregación.

Estos resultados ponen en evidencia la dificultad de conocer la D.T.P. de muestras con cargas variables, debido a la influencia del pH sobre el signo y la densidad de las mismas, lo que afecta a su vez al estado de floculación-dispersión. Puesto que el pH de mínima estabilidad de las suspensiones varía con la concentración de Al precipitado, es difícil proponer un pH óptimo y de uso generalizado, para realizar la dispersión de muestras naturales o sintéticas conteniendo minerales con carga variable. Este problema es, en efecto, frecuente en los suelos de tipo Oxisol, cuya fracción arcilla está constituida mayoritariamente por caolinita y óxidos de hierro y aluminio.

Tama y El-Swaify (1978) consideran que un tratamiento ultrasónico u otra forma de agitación vigorosa es necesario para romper los agregados de los Oxisoles, antes de someterlos a tratamiento químico. Otros autores (Bartoli *et al.*, 1991) han destacado también la eficacia de la agitación ultrasónica en la destrucción de agregados de suelos ricos en gibbsita. En nuestro trabajo, los agregados caolinífticos se destruyeron en su práctica totalidad con este procedimiento de agitación mecánica.

Resulta clara, en éste y otros estudios (El-Swaify y Emerson, 1975), la diferencia existente entre floculación y agregación. En el primero de estos procesos está implicada la interacción entre cargas opuestas de óxidos y arcillas, así como la susceptibilidad de las cargas variables a cambiar de magnitud e incluso de signo en ciertas condiciones (El-Swaify, 1976). La floculación es uno de los meca-

nismos que contribuyen a la agregación pero, de acuerdo con nuestros resultados, puede ocurrir simultáneamente formación de agregados de cierto tamaño y redispersión de arcilla, lo que se observó en las muestras con 4.32 y 6.48% de Al, no sometidas a envejecimiento, al ser dispersadas en agua. En la formación de partículas gruesas probablemente intervienen, además de fuerzas de atracción electrostáticas, otros mecanismos de unión como puede ser la formación de revestimientos continuos sobre las partículas, es decir, un proceso de cementación, producido más fácilmente con elevadas concentraciones de Al, que está favorecido por el secado, y es mucho menos sensible a las variaciones de carga, destruyéndose más fácilmente por la acción mecánica de los ultrasonidos.

Los precipitados no envejecidos fueron más eficaces favoreciendo la agregación que los sometidos a envejecimiento. Puesto que la proporción de Al amorfo es superior en

los primeros, este resultado concuerda con lo observado por Robert *et al.* (1981) y Bartoli *et al.* (1988), quienes encontraron un mayor efecto agregante de los compuestos amorfos de Al con respecto a sus óxidos cristalinos, lo que debe estar en relación con la mayor superficie específica y cargas superficiales de los primeros.

Finalmente hay que destacar la escasa variación de la D.T.P. producida por la precipitación de Al en los sustratos cuarzosos, siendo también en este caso más eficaces los precipitados no envejecidos. Los escasos agregados de tamaño arena son, sin embargo, bastante resistentes a la dispersión química y ultrasónica (Tabla 3) y probablemente se originan por un proceso de cementación, o formación de revestimientos más o menos continuos que unen varias partículas de cuarzo, teniendo en este caso mucha menor importancia los fenómenos de floculación debidos a interacción entre cargas de distinto signo.

CONCLUSIONES

La precipitación de hidróxido de aluminio sobre sustratos caoliníticos modificó apreciablemente la distribución del tamaño de partícula, incrementando la proporción de fracciones gruesas. Los precipitados no envejecidos, con mayor proporción de Al amorfo, fueron más eficaces promoviendo la agregación que los sometidos a envejecimiento. Los agregados de tamaño arena fueron más resistentes a la dispersión con

hexametafosfato-carbonato sódicos que frente a la agitación ultrasónica. Los hidróxidos precipitados afectaron considerablemente al comportamiento de las fracciones finas, favoreciendo la floculación para pequeños porcentajes de Al, pero observándose redispersión para concentraciones mayores del 4.32% cuando las muestras se dispersaban en agua. Por el contrario, las muestras dispersadas en HMF presentaron una dismi-

nución progresiva de la fracción arcilla con el aumento en el contenido de Al.

La adición de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a los sustratos cuarzosos produjo pocas modificaciones en la D.T.P.; sin embar-

go se formó una pequeña cantidad de agregados de tamaño arena, sobre todo en las muestras no envejecidas, los cuales fueron bastante resistentes tanto a la dispersión química como a los ultrasonidos.

BIBLIOGRAFIA

- BARTOLI, F., PHILIPPY, R. and BURTIN, G., 1988. Aggregation in soils with small amounts of swelling clays. I. Aggregate stability. *J. Soil Sci.*, 39: 593-616.
- BARTOLI, F., BURTIN, G. and HERBILLON, A. J., 1991. Disaggregation and clay dispersion of Oxisols: Na resin, a recommended methodology. *Geoderma*, 49: 301-317.
- BENITO RUEDA, E. y DIAZ-FIERROS VIQUEIRA, F., 1989. Estudio de los principales factores que intervienen en la estabilidad estructural de los suelos de Galicia. *An. Edafol. Agrobiol.*, 48: 229-253.
- BORGGAARD, O. K., 1985. Organic matter and silicon in relation to the crystallinity of soil iron oxides. *Acta Agric. Scand.*, 35: 398-406.
- BUNDY, W. M. and MURRAY, H. H., 1973. The effect of aluminum on the surface properties of kaolinite. *Clays Clay Minerals*, 21: 295-302.
- CONDE-PUMPIDO, R., 1986. Caolines de Galicia. Estudio de sus propiedades reológicas. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago.
- DESPANDE, T. L., GREENLAND, D. J. and QUIRK, J. P., 1968. Changes in soil properties associated with the removal of iron and aluminum oxides. *J. Soil Sci.*, 19: 108-122.
- EL-SWAIFY, S. A., 1976. Changes in the physical properties of soil clays due to precipitated aluminum and iron hydroxides: II. Colloidal interactions in the absence of drying. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 516-520.
- EL-SWAIFY, S. A., 1980. Physical and mechanical properties of Oxisols. In: Theng, B.K.G. (Ed.) *Soils with variable charge*. Soc. of Soil Sci., New Zealand, 303-324.
- EL-SWAIFY, S. A. and EMERSON, W. W., 1976. Changes in the physical properties of soil clays due to precipitated aluminum and iron hydroxides: I. Swelling and aggregate stability after drying. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 1056-1062.
- FRENKEL, H. and SHAINBERG, I., 1980. The effect of hydroxy-Al and hydroxy-Fe polymers on montmorillonite particle size. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 626-629.
- GALAN, E. y MARTIN, J. L., 1975. Caolines españoles. Geología, mineralogía y génesis. Parte VIII. Depósitos residuales y volcánicos. *Bo. Soc. Esp. Ceram. Vid.*, 14: 351-370.
- GIOVANNINI, G. and SEQUI, P., 1976. Iron and aluminum as cementing substances of soil aggregates. II. Changes in stability of soil aggregates following extraction of iron and aluminum by acetylacetone in a non-polar solvent. *J. Soil Sci.*, 27: 148-153.
- GOLDBERG, S. and GLAUBIG, R. A., 1987. Effect of saturating cation, pH and aluminum and iron oxides on the flocculation of kaolinite and montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 35: 220-227.
- HAMBLIN, A. P. and GREENLAND, D. J., 1977. Effect of organic constituents and

- complexed metal ions on aggregate stability of some East Anglian soils. *J. Soil Sci.*, 28: 410-416.
- HEILMAN, M. D., CARTER, D. L. and GONZALEZ, C. L., 1965. The ethyleneglycol monoethyl eter (EGME) technique for determining soil surface area. *Soil Sci.*, 100: 409-413.
- HSU, P. H., 1966. Formation of gibbsite from ageing hydroxy-aluminum solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30: 173-176.
- HSU, P. H., 1989. Aluminum hydroxides and oxyhydroxides. In: Dixon, J. B. and Weed, S. B. (Eds.) *Minerals in soil environments*. Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wisconsin, 331-378.
- HSU, P. H. and BATES, T. F., 1964. Fixation of hydroxy-aluminum polymers by vermiculite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28: 763-769.
- KAVANAGH, B. V., POSNER, A. M. and QUIRK, J. P., 1975. Effect of polymers adsorption on the properties of the electrical double layer. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 59: 242-249.
- KRISHNA MURTI, G. S. R. and RICHARDS, S. J., 1974. Some effects of sesquioxides on soil structure. *Indian J. Agron.*, 19: 141-147.
- McKEAGUE, J. A. and DAY, J. H., 1966. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiation of various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46: 13-22.
- OADES, J. M., 1984. Interactions of polycations of aluminum and iron with clays. *Clays and Clay Minerals*, 32: 49-57.
- ROBERT, M., BERRIER, J., VENEAU, G. and VICENTE, M. A., 1981. Action of amorphous compounds on clay particles associations. *Proc. 7 th Int. Clay Conf. Bologna*, 411-423.
- ROBERT, M., VENEAU, G. et HERVIO, M., 1983. Influence des polycations du fer et de l'aluminium sur les propriétés des argiles. *Sci. du Sol*, 3-4: 235-251.
- ROBERT, M., VENEAU, G. et ABREU, M. M., 1987. Études microscopiques d'associations aluminium-argiles ou fer-argiles. In: *Micromorphologie des Sols-Soil Micromorphology*. Proc. VII Int. Work. Meet. on Soil Micromorphology. Fedoroff, N. and Courty, M. A. (Eds.). A.F.E.S. Paris, France, 467-474.
- SAKURAI, K., OHDATE, Y. and KYUMA, K., 1988. Comparison of salt titration and potentiometric titration methods for the determination of zero point of charge (ZPC). *Soil Sci. Plant Nutr.*, 34: 171-182.
- SCHWERTMANN, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium oxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernäh. Düng. Bodenk.*, 105: 194-202.
- TAMA, K. and EL-SWAIFY, S. A., 1978. Charge, colloidal and structural stability interrelationships for oxidic soils. In: W. S. Emerson, R. D. Bond and A. R. Dexter (Eds.). *Modification of soil structure*. Wiley, New York, 41-49.
- TSCHAPEK, M. TCHEICHVILI, L. and WASOWSKI, C., 1974. The point of zero charge (PZC) of kaolinite and $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ mixtures. *Clay Minerals*, 10: 219-229.

Recibido: 18-12-91.

Acceptado: 4-5-92.